

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-129313

(43)Date of publication of application : 09.05.2002

(51)Int.CI. C23C 14/34
C22C 9/00
H01L 21/203
H01L 21/285
// C22B 15/14

(21)Application number : 2000-320642 (71)Applicant : NIKKO MATERIALS CO LTD

(22)Date of filing : 20.10.2000 (72)Inventor : TAKAHASHI KAZUNARI
MIYASHITA HIROHITO

(54) HIGH PURITY COPPER SPUTTERING TARGET GENERATING REDUCED PARTICLES

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high purity copper sputtering target suitable for producing a thin film wiring material for a semi-conductor of LSI or the like, generating a reduced few amount of particles in forming thin film by sputtering.

SOLUTION: The high purity copper sputtering target has a purity of 5N (99.999%) or \geq 6N (99.9999%) (excluding gas component), and average grain size of more than 250 to 5000 μ m.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-129313

(P2002-129313A)

(43)公開日 平成14年5月9日 (2002.5.9)

(51)Int.Cl.

C 23 C 14/34

C 22 C 9/00

H 01 L 21/203

21/285

識別記号

F I

テ-マート(参考)

C 23 C 14/34

A 4 K 0 0 1

C 22 C 9/00

4 K 0 2 9

H 01 L 21/203

S 4 M 1 0 4

21/285

S 5 F 1 0 3

3 0 1

3 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2000-320642(P2000-320642)

(22)出願日

平成12年10月20日 (2000. 10. 20)

(71)出願人 591007860

株式会社日鉛マテリアルズ

東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

(72)発明者 高橋 一成

茨城県北茨城市華川町白堀187番地4 株

式会社日鉛マテリアルズ磯原工場内

(72)発明者 宮下 博仁

茨城県北茨城市華川町白堀187番地4 株

式会社日鉛マテリアルズ磯原工場内

(74)代理人 100093296

弁理士 小越 勇 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 パーティクル発生の少ない高純度銅スパッタリングターゲット

(57)【要約】

【課題】 スパッタリングにより薄膜を形成する際にパーティクルの発生の少ない、LSIなどの半導体薄膜配線材料を製造するために好適な高純度銅スパッタリングターゲットを得ることを課題とする。

【解決手段】 純度が5N(99.999%)、好ましくは6N(99.9999%)以上(ガス成分を除く)で、平均結晶粒径が250(超)~5000μmであることを特徴とするパーティクル発生の少ない高純度銅スパッタリングターゲット。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 純度が5N（ガス成分を除く）以上、平均結晶粒径が250（超）～2000μmであることを特徴とするパーティクル発生の少ない高純度銅スパッタリングターゲット。

【請求項2】 平均結晶粒径が500～5000μmであることを特徴とする請求項1記載のパーティクル発生の少ない高純度銅スパッタリングターゲット。

【請求項3】 C、Oなどのガス成分の総計が5ppm以下であることを特徴とする請求項1又は2記載のパーティクル発生の少ない高純度銅スパッタリングターゲット。

【請求項4】 C、Oなどのガス成分の総計が1ppm以下であることを特徴とする請求項1又は2記載のパーティクル発生の少ない高純度銅スパッタリングターゲット。

【請求項5】 Na、Kなどのアルカリ金属元素の含有量が総計で0.02ppm以下、U、Thなどの放射性元素の含有量が総計で0.5ppb以下、Fe、Ni、Crなどの遷移金属元素が総計で0.1ppm以下、Al、Ca、Mgなどの軽金属元素の含有量が総計で0.1ppm以下、Si、Ti、Zr、Hf、B及びAgの含有量が総計で0.1ppm以下であることを特徴とする請求項1～4記載のそれぞれに記載のパーティクル発生の少ない高純度銅スパッタリングターゲット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、LSIなどの半導体薄膜配線材料を製造するための高純度銅スパッタリングターゲット、特にスパッタリングにより薄膜を形成する際に、パーティクルの発生の少ない高純度銅スパッタリングターゲットに関するものである。なお、本明細書で使用する%、ppm及びppbはそれぞれmass%、massppm及びmassppbを表す。

【0002】

【従来の技術】スパッタリングターゲットは各種半導体デバイスの電極、配線、拡散バリヤ膜などを基板上に形成するためのスパッタリング源であり、配線材料としてはアルミニウム又はアルミニウム合金、Mo又はWなどの高融点金属及び銅又は銅合金が使用されている。従来、上記配線材料の中で、特にアルミニウム又はアルミニウム合金（Siを含有するAl合金）が主力であったが、集積度の増大に伴い素子や配線が微細化して配線抵抗値が増加するという問題及びアルミニウム配線特有の断線やショートの原因となるエレクトロマイグレーションなどの問題が発生してきた。

【0003】このような問題のあるアルミニウム又はアルミニウム合金に替わるものとして、アルミニウムよりも低抵抗でありかつ耐エレクトロマイグレーションに優れている銅又は銅合金が提案された。しかし、純銅は酸

化し易く又SiやSiO₂膜などの反応性が大きいため銅合金とする以外になかった。しかし、配線材料を銅合金にすると電気抵抗の増加を招き必ずしも得策ではなかった。しかし、近年デバイス構造やバリヤ材の進歩によって状況が変わり、耐酸化性が十分でなくても使用可能な構造となり、また銅に適合するバリヤ材が新たに開発されたことに伴って銅配線材が急速に普及し始めた。

【0004】このような銅ターゲットの品質として、スパッタリングで形成した薄膜は当然ながらターゲットの純度により決定されることから、半導体素子の性能と信頼性を大きく劣化させる不純物の低減化が必須課題として重点的に取り組まれてきた。このようなことから、現在99.999%レベルの高純度銅が中心となっている。

【0005】一方、スパッタリング法は、加速された荷電粒子がターゲット表面に衝突する時に運動量の交換によりターゲットを構成する原子が空間に放出され対向する基板に堆積するという現象を利用して基板上に皮膜を形成するものであるが、LSI半導体デバイスが高集積度化し配線幅が0.25μm以下と微細化されつつある最近の状況下において、断線や配線のショートの原因となるパーティクルの発生が問題となってきた。パーティクルの発生源としては、搬送系、真空排気系、チャンバ内の壁面、ターゲット上の堆積物の剥離などが指摘されている。

【0006】このような中で、スパッタリングターゲットがパーティクル発生原因と考えられているものにターゲットの結晶粒径がある。従来この結晶粒径は小さいほど良く、特にセラミックターゲット（粉末冶金ターゲット）の密度向上との関係から、結晶粒径をできるだけ細かくするという製造方法が一般に採用されている。配線材料として使われるアルミニウムの多くは微量の添加元素を含んだアルミニウム合金のため、結晶粒径を粗大化するのが難しい。またタンタル、タングステンはそれぞれ単体（つまり純タンタル膜、純タングステン膜）としても使われるが、バリヤ膜はスパッタリングの際に窒素を導入し窒化物（タンタル窒化物、タングステン窒化物）として使われる。

【0007】このような化合物膜の供給原料として使われる場合のパーティクル発生機構は複雑で解明が進んでいないが、経験的に結晶粒径の微細なターゲットを用いた方がパーティクル発生が抑制されることが知られているため、あえて粗大な結晶粒径のターゲットを用いる必要が無い。特にタングステンは溶解法で作製するのは極めて困難でターゲットとしては粉末冶金法や化学気相成長法（Chemical Vapor Deposition: CVD）で作製されており、結晶粒径を粗大化するのは困難な上に効果はない。

【0008】このように、パーティクル発生を抑制するためターゲットにおける改善策としては結晶粒径を微細

化するのが半ば常識と思われていた。また使用後の美観の面でも微細な結晶粒径が望ましいものと考えられていた。すなわち、銅、アルミニウム、タンタル、タンクスチルなどの各種金属ターゲットにおいても同様に、結晶粒径が小さい方が良いというのが業界の一般常識になっている。また、スパッタされたターゲットのエロージョン面は、粒径が細かい方が滑らかで見た目が綺麗なので、この意味からも結晶粒径の細かいものが要求されている。

【0009】したがって、配線材料として、一方ではより高純度の銅ターゲットを得るために製造方法の改善を図り、他方で加工と熱処理に工夫を凝らし、より結晶粒径を細かくする試みを行ったが、銅については結晶粒径を微細化してもパーティクルの発生を抑制することはできなかった。配線材料として使われる銅は成膜しても純銅のままであり、化合物膜として利用されることはない。また溶解法で作られるため相対密度も100%である。それゆえパーティクル発生機構が他の配線材料とは異なるものと考えられる。このように、銅配線材が急速に普及しているにもかかわらず、上記のような結晶粒径を微細化してもパーティクル発生という未解決の問題があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】以上から、本発明はスパッタリングにより薄膜を形成する際にパーティクルの発生の少ない、LSIなどの半導体薄膜配線材料を製造するために好適な高純度銅スパッタリングターゲットを得ようとするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】銅ターゲットの高純度化、結晶粒径及びパーティクルの発生の相互関係を究明した結果、純度が5N(99.999% (ガス成分を除く))以上の高純度ターゲットにおいては、結晶粒径が粗大である方がむしろパーティクル発生が減少するとの知見を得た。本発明は、この知見に基づき下記の発明を提供するものである。

1. 純度が5N(99.999%)以上(ガス成分を除く)、好ましくは6N(99.9999%)以上(ガス成分を除く)、平均結晶粒径が250(超)~5000μmであることを特徴とするパーティクル発生の少ない高純度銅スパッタリングターゲット

2. 平均結晶粒径が500~5000μmであることを特徴とする上記1記載のパーティクル発生の少ない高純度銅スパッタリングターゲット

3. C、Oなどのガス成分の総計が5ppm以下であることを特徴とする上記1又は2記載のパーティクル発生の少ない高純度銅スパッタリングターゲット

4. C、Oなどのガス成分の総計が1ppm以下であることを特徴とする上記1又は2記載のパーティクル発生の少ない高純度銅スパッタリングターゲット

5. Na、Kなどのアルカリ金属元素の含有量が総計で0.02ppm以下、U、Thなどの放射性元素の含有量が総計で0.5ppb以下、Fe、Ni、Crなどの遷移金属元素が総計で0.1ppm以下、Al、Ca、Mgなどの軽金属元素の含有量が総計で0.1ppm以下、Si、Ti、Zr、Hf、B及びAgの含有量が総計で0.1ppm以下であることを特徴とする上記1~4記載のそれぞれに記載のパーティクル発生の少ない高純度銅スパッタリングターゲット

【0012】

【発明の実施の形態】純度が5N(99.999% (ガス成分を除く))以上、好ましくは6N(99.999% (ガス成分を除く))以上の銅は、例えば電気銅を硫酸浴中又は硝酸浴中で電解精製し、不純物含有量を5N好ましくは6N以上の高純度レベルまで低減させた銅を真空誘導炉にて溶解し高純度銅インゴットを作製する。次に、これを必要に応じて熱間鍛造、熱間圧延などの熱間加工を施し、次に冷間圧延、冷間鍛造などの冷間加工を行い、さらに熱処理する。熱間加工は加工率50%以上、冷間加工は加工率30%以上、熱処理は温度350~850°C、時間1~2時間程度が望ましい。熱間加工はインゴットの鋳造組織を破壊し、等軸の結晶粒を有する組織に調節するために必要ある。この鋳造組織を破壊した後、冷間加工と熱処理により結晶粒の調整を行う。

【0013】冷間加工率は熱処理後の結晶粒径に影響を与え、加工率が大きいほど微細結晶となり易いが、加工率が大きいと加工硬化によりクラックが発生し、過度の加工率の増加は製造コスト増を招く。その後の熱処理温度と時間は再結晶粒の粒径に影響を及ぼし、適切な熱処理条件を選択することにより、狙いとする結晶粒径に調製できる。温度が低すぎると再結晶が不十分で加工歪を十分に除去することができない。本発明は、上記により製造した純度が5N好ましくは6N(ガス成分を除く)以上の高純度銅を上記の熱処理(焼純)により平均結晶粒径が250(超)~5000μmに調製する。好ましくは500~5000μmの平均結晶粒径とする。

【0014】熱処理を終了した高純度銅を旋盤などの機械加工によりターゲット形状に加工する。この加工は例

えば、回転数40~80rpm、バイトの送り0.1~0.2mm、バイトの切り込み量0.1~0.2mmで実施する。機械加工により所定の形状に加工した高純度銅をバッキングプレートにボンディングしスパッタリングターゲットとして使用可能な状態とする。このように、平均結晶粒径を250(超)~5000μmに、好ましくは500~5000μmに調製した純度5N(ガス成分を除く)以上の高純度スパッタリングターゲットは、同一純度のスパッタリングターゲット及び純度の低いスパッタリングターゲットで同一平均結晶粒径のものに比べてパーティクル数が大きく減少し優れた高純度ス

30

30

40

40

40

40

50

バッタリングターゲットが得られる。

【0015】純度5N以上、好ましくは6N以上の高純度スパッタリングターゲットで、結晶粒径が大きい銅ターゲットが（平均結晶粒径が $250\mu\text{m}$ を超える $5000\mu\text{m}$ 以下）パーティクル発生防止に有効であることを見出した。平均結晶粒径が $250\mu\text{m}$ 以下ではパーティクル発生が依然として多く見られ、また、 $5000\mu\text{m}$ 以上の均一な組織の高純度銅ターゲットを工業的に作ることは困難である。このような高純度銅スパッタリングターゲットは、パーティクル発生防止のためにできるだけ結晶粒径を細かくしなければならないとする従来の発想を大きく転換するものである。このパーティクル発生を抑制できる理由は明確に解明された訳ではないが、端的に言えば結晶粒径が大きい方が結晶粒界の面積は少なく、また結晶の3重点の数も少ないとすることによるものと考えられる。

【0016】これに対し、結晶粒径が小さい場合は結晶の不連続部においてアルゴンイオンによって弾き出された原子オーダーのスパッタ粒子の衝突が起こり易く、再度ターゲットに付着し徐々にミクロンオーダーのパーティクルに成長してしまうと考えられる。すなわち結晶粒径が細かい方がこのような結晶の不連続部が多いので、必然的にパーティクルが発生し易くなると考えられる。したがって、結晶粒界の面積が少なくまた結晶の3重点の数も少ない結晶粒径が大きいスパッタリングターゲットの方がパーティクル発生を効果的に抑制できる結果が得られる。

【0017】また、従来型の純度がさほど高くないスパッタリングターゲットでは、結晶粒を細かくして結晶粒界に偏析する不純物を分散させ、パーティクル発生の影響を小さくする狙いもあるが、本件発明のように純度5N（99.999%）以上の高純度スパッタリングターゲットでは、このような不純物分散の効果も減少し、むしろ結晶粒径が細かいことによる弊害が出るものと考えられる。また、加工後の熱処理において、結晶粒微細化に比べ結晶粒を粗大化させる製造条件がはるかに容易となり加工歪が残存する虞もないという利点もある。

【0018】スパッタリングによって形成される半導体素子の動作性能の信頼性を保証するためには、半導体素子に有害な不純物を極力排除する必要がある。特に有害な不純物としては、Na、Kなどのアルカリ金属元素、U、Thなどの放射性元素、Fe、Ni、Crなどの遷移金属元素、その他Al、Ca、Mgなどの軽金属元素、Si、Ti、Zr、Hf、B及びAgやC、Oなどのガス成分が挙げられる。アルカリ金属元素は拡散し易く絶縁膜中を容易に移動し、MOS-LSI界面特性の劣化となり易い。したがって、Na、Kなどのアルカリ金属元素の含有量は総計で 0.02ppm 以下することが望ましい。

【0019】放射性元素は α 線を放出し半導体素子のソ

フトエラーの原因となるため、特に厳しく制限する必要があり、U、Thなどの放射性元素の含有量が総計で 0.5ppb 以下とすることが望ましい。また、遷移金属元素は界面接合部のトラブルの原因となるので、Fe、Ni、Crなどの遷移金属元素が総計で 0.1ppm 以下とするのが望ましい。この外、有害な不純物と考えられるものとしてAl、Ca、Mgなどの軽金属元素の含有量を総計で 0.1ppm 以下に、またSi、Ti、Zr、Hf、B及びAgの含有量を総計で 0.1ppm 以下に、さらにC、Oなどのガス成分の総計を 5ppm 以下に、好ましくは 1ppm 以下とするのが望ましい。

【0020】

【実施例】次に、実施例及び比較例に基づいて説明する。なお、本実施例は本件発明の理解を容易にするための一例にすぎず、本発明がこれらの実施例及び比較例に制限されるものではない。すなわち、本発明は本技術思想に含まれる他の態様及び変形を含むものである。

【0021】（実施例1）電解精製にて純度6N、すな

わち99.9999%（ガス成分を除く）まで精製した銅を真空誘導炉にて溶解し、直径 200mm のインゴットを作製した。これを上記に示す熱間圧延及び冷間圧延を実施し、それを $600^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$ の焼鈍を実施した。この結果、得られた平均結晶粒径は $500\mu\text{m}$ であった。この高純度銅材料から直径 300mm のターゲットを作製して、スパッタパワー 10KW でスパッタ試験を行い、8インチウエハ上に存在する直径 $0.3\mu\text{m}$ 以上のパーティクル数をパーティクルカウンターで測定した。さらに、同一組成の高純度銅インゴットを熱間圧延及び冷間圧延の加工度と焼鈍温度を変えて $1000\mu\text{m}$ 及び $4000\mu\text{m}$ のターゲットを作成し、同様にパーティクル数を測定した。以上の各々の測定は、5回行いパーティクル数はその平均値とした。この結果を表1に示す。また、この時のNa、Kなどのアルカリ金属元素、U、Thなどの放射性元素の含有量、遷移金属元素の含有量、Al、Ca、Mgなどの軽金属元素の含有量、その他Si、Ti、Zr、Hf、B及びAgの含有量及びC、Oなどのガス成分の含有量を表2に示す。

【0022】（比較例1）上記実施例の純度6N、すな

わち99.9999%（ガス成分を除く）まで精製した同一組成の高純度銅インゴットを、熱間圧延及び冷間圧延の加工度と焼鈍温度を変えて、 $80\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 、 $150\mu\text{m}$ の銅ターゲットを作製し、実施例と同様の方法でパーティクル数を測定した。この結果を実施例と対比して表1に示す。

【0023】（実施例2）電解精製にて純度5Nすな

わち、99.999%（ガス成分を除く）まで精製した銅を真空誘導炉にて溶解し、直径 200mm のインゴットを作製した。これを上記に示す熱間圧延及び冷間圧延及びさらに焼鈍温度と時間を変えて熱処理を実施し、 25

0 μm 、500 μm 、1000 μm 、1500 μm のターゲットを作成した。そして同様の方法でパーティクル数を測定した。この結果を実施例及び比較例1と対比して表1に示す。また、この時のNa、Kなどのアルカリ金属元素、U、Thなどの放射性元素の含有量、遷移金属元素の含有量、Al、Ca、Mgなどの軽金属元素の含有量、その他Si、Ti、Zr、Hf、B及びAgの含有量及びC、Oなどのガス成分の含有量を表2に示す。

【0024】(比較例2) 上記実施例2の純度5Nすなわち99.999% (ガス成分を除く) まで精製した同

一組成の高純度銅インゴットから同様の方法で75 μm 、120 μm 、200 μm のターゲットを作成し、同じくパーティクル数を測定した。この結果を表1に示す。

【0025】(比較例3) さらに、純度4Nすなわち99.99% (ガス成分を除く) の銅インゴットから70 μm 、130 μm 、300 μm 、800 μm 、1500 μm のターゲットを作成し、同じくパーティクル数を測定した。この結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

	純度 (%)	平均結晶粒径 (μm)	パーティクル数 (個)
実施例1	6N	500	8.6
	6N	1000	11
	6N	4000	9.8
比較例1	6N	80	23
	6N	100	25.4
	6N	150	28.2
実施例2	5N	250	14.4
	5N	500	10.2
	5N	1000	10.0
	5N	1500	9.8
比較例2	5N	75	30
	5N	120	32.2
	5N	200	45.4
比較例3	4N	70	25
	4N	130	46.2
	4N	300	28
	4N	800	35.6
	4N	1500	30

パーティクル数は、8インチウエハ上に存在する直径0.3 μm 以上のパーティクル数を示す。

【0027】

40 【表2】

不純物元素 の種類	実施例1及び比較例 1の不純物含有量	比較例3の 不純物含有量
N a	0. 005	0. 04
K	0. 005	0. 05
F e	0. 03	0. 9
N i	0. 008	1. 0
C r	0. 002	0. 1
A l	0. 04	0. 05
C a	0. 02	0. 2
M g	0. 01	2
C	0. 05	1
O	1	4
S i	0. 1	5
A g	0. 2	1. 5
T i	0. 03	5
B	0. 004	0. 6
Z r	0. 02	7
H f	0. 006	0. 9
U	0. 1	1. 8
T h	0. 1	1. 6

UとT hはppb、それ以外の不純物元素はppm

【0028】上記表1に示すように、実施例の純度6N、すなわち99.9999%の高純度スパッタリングターゲットは、平均結晶粒径500μm、1000μm及び4000μmにおける8インチウエハ上に存在する直径0.3μm以上のパーティクル数は8.6～11個の範囲にあり、極めて少ない結果が得られた。これに対して、比較例1に示す実施例1と同一純度の高純度スパッタリングターゲットで平均結晶粒径が80μm、100μm、150μmでは、同パーティクル数は23～28.2個の範囲にあり、結晶粒径が小さいターゲットの方がよりパーティクル数が増加する結果となった。この傾向は比較例2の結果でも同じであった。

【0029】また、比較例3に示す純度4N、すなわち99.99%の高純度スパッタリングターゲットでは、平均結晶粒径が70μm、130μm、300μm、800μm、1500μmと変化しても、パーティクル数の変化があまりなく、いずれも高いパーティクル数を示した。これは、結晶粒径が細かいことによる結晶の不連

続部の多さに原因するパーティクル発生と、逆に結晶粒粗大化による不純物の偏析の矛盾した問題が同時並行的に存在したためと考えられる。以上から、純度5N以上、好ましくは6N以上の高純度スパッタリングターゲットは、むしろ平均結晶粒径が500～5000μmの範囲に粗大化させ、結晶粒界の面積が少なくまた結晶の3重点の数も少ないスパッタリングターゲットの方がパーティクル発生を効果的に抑制できるということが分かる。

【0030】

【発明の効果】スパッタリングにより薄膜を形成する際に、結晶粒を極限まで微細化するという従来の加工工程と熱処理工程のコスト高となる厳密な調製作業を必要とせず、通常の容易な加工工程と熱処理工程による平均結晶粒径の調製（粗大化）により、パーティクルの発生が少なく、LSIなどの半導体薄膜配線材料を製造するために好適な高純度銅スパッタリングターゲットが得られるという優れた特徴を有している。

フロントページの続き

(51) Int.C1.⁷ 識別記号
// C 2 2 B 15/14

F I
C 2 2 B 15/14

マーク (参考)

F ターム (参考) 4K001 AA09
4K029 BD02 CA05 DC03
4M104 BB04 CC01 DD40 GG13 HH01
HH20
5F103 AA08 BB22 DD28 RR05